

Docket No.: 62807-041

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of

Tomoichi KAMO, et al.

Serial No.:

Filed: February 25, 2002

For: A FUEL CELL POWER GENERATION EQUIPMENT AND A DEVICE USING THE
SAME

:
:
:
:
:
:
:

Group Art Unit:

Examiner:



CLAIM OF PRIORITY

Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicant hereby claims the priority of:

Japanese Patent Application Number 2001-291044, Filed September 25, 2001

cited in the Declaration of the present application. A Certified copy will be filed in due course.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY

Keith E. George
Registration No. 34,111

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 KEG:kjw
Date: February 25, 2002
Facsimile: (202) 756-8087

84
04.26.2

Docket No.: 62807-041

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of :
Tomoichi KAMO, et al. :
Serial No.: 10/080,562 : Group Art Unit: 1745
Filed: February 25, 2002 : Examiner:
For: A FUEL CELL POWER GENERATION EQUIPMENT AND A DEVICE USING
THE SAME

TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT

Honorable Commissioner for Patents and Trademarks
Washington, D. C. 20231

Sir:

At the time the above application was filed, priority was claimed based on the
following application:

Japanese Patent Application No. 2001-291044, filed September 25, 2001

A copy of each priority application listed above is enclosed.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY



Keith E. George
Registration No. 34,111

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202)756-8000 KEG:prp
Facsimile: (202)756-8087
Date: April 22, 2002

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

62807-041
Kamo et al.
February 25, 2002
10/080,562
McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application: 2001年 9月25日

出 願 番 号

Application Number: 特願2001-291044

[ST.10/C]:

[JP2001-291044]

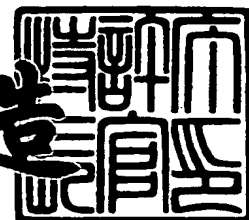
出 願 人

Applicant(s): 株式会社日立製作所

2002年 2月15日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3007608

【書類名】 特許願

【整理番号】 NT01P0817

【提出日】 平成13年 9月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/00

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内

【氏名】 加茂 友一

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内

【氏名】 大原 周一

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内

【氏名】 森島 慎

【特許出願人】

【識別番号】 000005108

【氏名又は名称】 株式会社日立製作所

【代理人】

【識別番号】 100068504

【弁理士】

【氏名又は名称】 小川 勝男

【電話番号】 03-3661-0071

【選任した代理人】

【識別番号】 100086656

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 恭助

【電話番号】 03-3661-0071
【選任した代理人】
【識別番号】 100094352
【弁理士】
【氏名又は名称】 佐々木 孝
【電話番号】 03-3661-0071
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 081423
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池発電装置とそれを用いた装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃料を酸化するアノードと酸素を還元するカソードが電解質膜を介して形成され、液体を燃料とする燃料電池発電装置において、

燃料容器の壁面に通気孔を 1 つ以上備え、かつ、該燃料容器の壁面に電解質膜、アノードおよびカソードを有する単電池を複数装着し、それぞれの単電池を電氣的に接続したことを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項 2】 燃料を酸化するアノードと酸素を還元するカソードが電解質膜を介して形成され、液体を燃料とする燃料電池発電装置において、

燃料容器内壁面に接して液体燃料保持材料が充填され、該燃料容器の壁面に気液分離能を有する通気孔を 1 つ以上備え、かつ、該燃料容器の外壁面に電解質膜、アノードおよびカソードを有する単電池を複数装着し、それぞれの単電池を電氣的に接続したことを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項 3】 アノードおよび／またはカソードの電極に接して拡散層が配置されている請求項 1 または 2 に記載の燃料電池発電装置。

【請求項 4】 燃料容器内に充填された液体燃料保持材が燃料容器外壁面に装着された複数の単電池のアノードまたはアノード側拡散層と接触している請求項 1, 2 または 3 に記載の燃料電池発電装置。

【請求項 5】 液体燃料容器が電氣的絶縁性を有する材料で構成されている請求項 1, 2 または 3 に記載の燃料電池発電装置。

【請求項 6】 燃料を酸化するアノードと酸素を還元するカソードが電解質膜を介して形成され、液体を燃料とする燃料電池発電装置において、

燃料容器の少なくとも 1 つの対向壁面に気液分離能を有する通気孔を複数有し、燃料容器内壁面に液体燃料保持材料が充填され、該燃料容器の外壁面に電解質膜、拡散層を有するアノードおよびカソードを有する単電池を複数装着し、前記拡散層が液体燃料保持材と接しており、各単電池が電氣的に接続されていることを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項 7】 複数の通気孔の少なくとも 1 つが、燃料補給孔の機能を有す

る請求項 6 に記載の燃料電池発電装置。

【請求項 8】 燃料を酸化するアノードと酸素を還元するカソードが電解質膜を介して形成され、液体を燃料とする燃料電池を装着する燃料容器の少なくとも外壁面が電気絶縁処理されている請求項 6 に記載の燃料電池発電装置。

【請求項 9】 燃料がメタノール水溶液である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の燃料電池発電装置。

【請求項 10】 燃料を酸化するアノードと酸素を還元するカソードが電解質膜を介して形成され、液体を燃料とする燃料電池発電装置において、

燃料容器の少なくとも 1 つの対向する壁面にそれぞれ気液分離能を有する通気孔を複数有し、燃料容器内壁面に液体燃料保持材料が充填され、該燃料容器の電氣的に絶縁化された外壁面に電解質膜、アノードおよび拡散層を有するカソードを有する単電池を複数装着され、拡散層が液体燃料保持材と接して構成された単電池の複数が電氣的に直列、並列または直列と並列の組合せで接合されていることを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項 11】 メタノールを酸化するアノードと酸素を還元するカソードが電解質膜を介して形成され、液体を燃料とする燃料電池の燃料容器の少なくとも 1 つの対向壁面に、それぞれ気液分離能を有する通気孔を複数有し、燃料容器内壁面に液体燃料保持材が充填され、該燃料容器の電氣的に絶縁化された外壁面に電解質膜、アノードおよび拡散層を有するカソードから構成される単電池を複数装着し、拡散層が液体燃料保持材と接し、それぞれの単電池が電氣的に直列、並列または直列と並列の組合せで接続されている燃料電池発電装置を用いることを特徴とする充電器。

【請求項 12】 メタノールを酸化するアノードと酸素を還元するカソードが電解質膜を介して形成され、液体を燃料とする燃料電池の燃料容器の少なくとも 1 つの対向壁面に、気液分離能を有する通気孔を複数有し、燃料容器内壁面に液体燃料保持材が充填され、該燃料容器の電氣的に絶縁化された外壁面に電解質膜、アノードおよび拡散層を有するカソードから構成された単電池を複数装着し、該拡散層が液体燃料保持材と接し、それぞれの単電池が電氣的に直列、並列または直列と並列の組合せで接続されている燃料電池発電装置を用いることを特徴

とする携帯用電源。

【請求項 1 3】 メタノールを酸化するアノードと酸素を還元するカソードが電解質膜を介して形成され、液体を燃料とする燃料電池の燃料容器の少なくとも 1 つの対向壁面に、気液分離能を有する通気孔を複数有し、燃料容器内壁面に液体燃料保持材が充填され、該燃料容器の電氣的に絶縁化された外壁面に電解質膜、アノードおよび拡散層を有するカソードから構成された単電池を複数装着し、該拡散層が液体燃料保持材と接し、それぞれの単電池が電氣的に直列、並列または直列と並列の組合せで接続されている燃料電池発電装置により駆動することを特徴とする携帯用電子機器。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明はアノード、電解質膜、カソード、拡散層から構成され、アノードで燃料が酸化され、カソードで酸素が還元される燃料電池発電装置に係わり、特に、燃料としてメタノールのような液体燃料を用いた小型の携帯用電源と、これを用いた携帯用電子機器に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

最近の電子技術の進歩によって、電話器、ブックタイプパーソナルコンピュータ、オーディオ・ビジュアル機器、或いは、モバイル用情報端末機器などが小型化され、携帯用電子機器として急速に普及が進んでいる。

【0 0 0 3】

従来こうした携帯用電子機器は二次電池によって駆動するシステムであり、シール鉛バッテリーから Ni / Cd 電池、Ni / 水素電池、更には Li イオン電池へと新型二次電池の出現、小型軽量化および高エネルギー密度化によって発展してきた。何れの二次電池においても、エネルギー密度を高めるための電池活物質開発や高容量電池構造の開発が行われ、より一充電での使用時間の長い電源を実現する努力が払われている。

【0 0 0 4】

しかしながら、二次電池は一定量の電力使用後には充電が必須であり、充電設備と比較的長い充電時間が必要となるために、携帯用電子機器の長時間連続駆動には多くの問題が残されている。今後、携帯用電子機器は増加する情報量とその高速化に対応して、より高出力密度で高エネルギー密度の電源、即ち、連続使用時間の長い電源を必要とする方向に向かっており、充電を必要としない小型発電機（マイクロ発電機）の必要性が高まっている。

【 0 0 0 5 】

こうした要請に対応するものとして燃料電池電源が考えられる。燃料電池は燃料の持つ化学エネルギーを電気化学的に直接電気エネルギーに変換するもので、通常のエンジン発電機などの内燃機関を用いた発電機のような動力部を必要としないため、小型発電デバイスとしての実現性は高い。また、燃料電池は燃料を補給する限り発電を継続するために、通常の二次電池の場合のような充電のために一時機器の動作を停止すると云うことが不要となる。

【 0 0 0 6 】

このような要請の中でパーフロロカーボンスルホン酸系樹脂の電解質膜を用いてアノードで水素ガスを酸化し、カソードで酸素を還元して発電する固体高分子形燃料電池（P E F C : Polymer Electrolyte Fuel Cell）は、出力密度が高い電池として知られている。

【 0 0 0 7 】

この燃料電池をより小型化するために、例えば、特開平 9 - 2 2 3 5 0 7 号公報に示されるように、中空糸形の電解質の内面と外面にアノードおよびカソード電極を付設した円筒状電池の集合体とし、円筒内部と外部にそれぞれ水素ガスと空気を供給する小型 P E F C 発電装置が提案されている。しかし、携帯用電子機器の電源に適用する場合には、燃料が水素ガスであるために燃料の体積エネルギー密度が低く、燃料タンクの体積を大きくする必要がある。

【 0 0 0 8 】

また、このシステムでは燃料ガスや酸化剤ガス（空気など）を発電装置に送り込む装置や、電池性能維持のために電解質膜を加湿する装置などの補機が必要であり、発電システムが複雑な構成となり小型化するには十分とは云えない。

【 0 0 0 9 】

燃料の体積エネルギー密度を上げるには液体燃料を用いること、燃料や酸化剤などを電池に供給する補機を無くし単純構成とすることが有効となる。こうしたものとしては、特開 2 0 0 0 - 2 6 8 8 3 5 号、特開 2 0 0 0 - 2 6 8 8 3 6 号公報に、メタノールと水を燃料とする直接形メタノール燃料電池 (DMFC: Direct Methanol Fuel Cell) が提案されている。

【 0 0 1 0 】

この発電装置は、液体燃料容器の外壁側に、毛管力によって液体燃料を供給する材料を介して、これに接するようにアノードを配し、更に、固体高分子電解質膜、カソードを順次接合して構成される。

【 0 0 1 1 】

酸素は外気に接触するカソード外表面への拡散によって供給されるので、この方式の発電装置は、燃料および酸化剤ガスを供給する補機を必要としない簡単な構成となり、複数の電池を直列に組合せる時には電氣的接続のみでセパレータと云う単位電池の結合部品を必要としないことが特徴である。

【 0 0 1 2 】

しかし、DMFCは、負荷時の出力電圧が単位電池当たり 0.3 ~ 0.4 V であるため、携帯用電子機器などが必要とする電圧に対応するには、燃料電池付設の燃料タンクを複数用いて、各電池を直列に接続する必要がある。また、発電装置を小型化するには電池の直列数が増加し、単位電池当たりの燃料容器の容量を小さくする必要があり、燃料容器の数が直列数に応じて分散してしまうと云う課題が残されている。

【 0 0 1 3 】

また、この酸性型電解質の燃料電池の作動に伴って、液体燃料タンク内にはアノードの酸化反応で生成したガスを排出する機構を実現しないと、連続使用が困難となる。

【 0 0 1 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、電力の使用に伴って二次電池のように一定容量の電力を消費

する度に充電することなく、燃料を補給することによって容易に発電が継続できる燃料電池発電装置であって、体積エネルギー密度の高い燃料を用いるシステムを提供することにある。

【 0 0 1 5 】

また、所定の電圧を得るためにアノード、電解質膜およびカソードからなる単位電池を、導電性の流体通路構造を持ったセパレータを介して積層することで燃料電池発電装置を構成し、燃料、酸化剤ガスを強制的に流通させる流体供給機構を持った従来型の燃料電池に代えて、セパレータを必要としない小型の燃料電池で流体供給機構のような補機を持たず、電源がどのような姿勢あっても各単位電池への液体燃料の供給が可能で、アノードで酸化生成したガスを燃料容器から排出する機能を有する携帯用に最適で、コンパクトな電源、並びに、それを用いた携帯用電子機器を提供することにある。

【 0 0 1 6 】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成する本発明の要旨鳩気のとおりである。

【 0 0 1 7 】

燃料を酸化するアノードと酸素を還元するカソードが電解質膜を介して形成され、液体を燃料とする燃料電池発電装置において、

燃料容器の壁面に通気孔を1つ以上備え、かつ、該燃料容器の壁面に電解質膜、アノードおよびカソードを有する単電池を複数装着し、それぞれの単電池を電気的に接続したことを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

液体燃料を収納する容器をブラットホームとしてその外壁面にアノード、電解質膜、カソードから構成される単電池が複数設けられることを特徴としている。

【 0 0 1 9 】

特に、所要電流が比較的小さく、高い電圧を必要とする場合には、液体燃料を収納する容器の外周面にアノード、電解質膜、カソードから構成される複数の単電池を配置し、各単電池を導電性のインターコネクタで直列または直列と並列の組合せで接続することで高電圧化を図ることができる。

【 0 0 2 0 】

燃料は、燃料容器をプラットフォームとして結合することにより、各々の単電池に強制的に供給する補機を設けることなく供給される。この時、液体燃料容器内に液体燃料を保持し、毛管力によって吸い上げる材料を充填することによって燃料補給はより安定化される。

【 0 0 2 1 】

一方、液体燃料容器の外壁面に発電部を有する各単電池は、空気中の酸素の拡散によって酸化剤が供給される。燃料には体積エネルギー密度の高いメタノールの水溶液等を液体燃料として用いることで、同一容積の収納容器に水素ガスを燃料として用いた場合に比較して、より長時間の発電を継続できる。

【 0 0 2 2 】

本発明による燃料電池からなる電源を二次電池搭載の携帯電話器、携帯用パーソナルコンピュータ、携帯用オーディオ、ビジュアル機器、その他の携帯用情報端末を休止時に充電するために付設されるバッテリーチャージャとして用いたり、或いは二次電池を搭載することなく直接内蔵電源とすることによって、これらの電子機器は長時間の使用が可能となり、燃料の補給によって連続的に使用することが可能となる。

【 0 0 2 3 】

【発明の実施の形態】

本発明の実施形態について、図面を用いて詳細に記述する。図 1 は、本発明の構成する液体燃料容器の断面構造の一例を示す。

【 0 0 2 4 】

燃料容器 1 の外壁面には表面が絶縁性の燃料電池装着部 2 が複数設けられ、この電池装着部 2 の容器壁は、予め液体燃料が透過するに十分な網目状構造、多孔質層、もしくは、スリット上の拡散孔 3 を形成している。

【 0 0 2 5 】

燃料電池装着部 2 の表面には、隣接する燃料電池と電氣的接続をするための耐食性、導電性を有する材料を塗布、焼付けてアノード側インターコネクタ 4 を形成しておく。インターコネクタ 4 は、液体燃料が透過するに十分な網目状構造、

多孔質層もしくはスリット上の拡散孔構造を持っている。

【 0 0 2 6 】

燃料容器 1 の内壁面には、電気化学的に不活性な液体燃料吸上げ材 5 が装着されている。燃料容器の壁面に装着された燃料電池を、電氣的に直列あるいは直列と並列の組合せで接続し、発電装置外部へ取出すアノードおよびカソードの燃料電池端子 6 を設けておく。

【 0 0 2 7 】

単電池は図 2 に示すように、予め固体の電解質膜 2 1 の両面にアノード層 2 2 およびカソード層 2 3 を一体接合し、電解質膜／電極接合体 (M E A ; Membrane Electrode Assembly) を形成しておく。燃料電池を燃料容器に固定するための燃料電池固定板 8 は、図 3 に示すように電氣的に絶縁性の板を用い、燃料電池と接触する部分は、空気が拡散して燃料電池に供給するに十分な網目状構造、多孔質層もしくはスリット状の拡散孔 3 を有しており、拡散孔部分の燃料電池と接する面には、隣接する燃料電池のアノード側インターコネクタ 4 と接続するためのカソード集電板 7 を備えている。

【 0 0 2 8 】

このカソード集電板 7 の燃料電池に接する部分は、空気を供給するに十分な拡散孔 3 を持たせている。発電に際して燃料容器 1 内では、燃料が酸化されて炭酸ガスが発生することになるが、この炭酸ガスは図 4 (a) に示すような断面構造の液不透過性の気液分離機能を持った通気孔 1 5 を介して、燃料容器の外部へ排出される。

【 0 0 2 9 】

通気孔 1 5 は、通気管 5 1 とネジ締め方式の通気蓋 5 2 で構成され、撥水性、多孔質の気液分離膜 5 0 を通気蓋で固定する構造となっている。この通気孔 1 5 は、図 4 (b) に示す断面構造のように、燃料電池発電装置が如何なる姿勢をとっても 1 つ以上の通気孔が通気状態となるように燃料容器 1 の複数の面に配置される。

【 0 0 3 0 】

燃料電池発電装置の組立ては図 5 に示すように、燃料容器の燃料電池装着部に

ガスケット 10、MEA 9、ガスケット 10、空気と生成する水の拡散を容易にするために炭素繊維織布にポリテトラフルオロエチレンを微細に分散した多孔質の拡散層 11 の順に積層して、通気孔装着孔 19 を有する燃料電池固定板 8 を燃料容器 1 に接着あるいはネジ留め等の方法で固定する。この固定過程でカソード集電板は、隣接する燃料電池のアノード側インターコネクタと接触して電氣的に接続され、始点と終点部が出力端子 16 として取出される。

【 0 0 3 1 】

燃料電池発電装置の作動に当たり、図 4 (b) に示した燃料補給孔を兼ねた通気孔 15 の蓋を外し、ここから液体燃料、例えば、メタノール水溶液が充填される。容器下面に装着された単電池には充填されたメタノール水溶液が浸透してアノードに安定的に供給され、上面に装着された単電池には吸い上げ材から吸い上げられてアノードに安定的に供給されることになる。

【 0 0 3 2 】

各単電池のカソードは網目状、多孔質あるいはスリット上の貫通孔、カソード集電板とカソード拡散層を介して外気と接しているため、空気中の酸素が拡散供給され、発電で生成した水は拡散で排除される。

【 0 0 3 3 】

本例の燃料電池発電装置の外観を図 6 に示す。通気孔 15 を有する燃料容器 1 は発電装置の構造体として機能すると共に、その壁面に複数の単電池 13 が燃料電池固定板 8 で固定され、電氣的に直列接続された両端を出力端子 16 として外部に取出す構造となっている。

【 0 0 3 4 】

発電に際してアノード側、即ち、燃料容器内には燃料が酸化されて炭酸ガスが発生するが、この炭酸ガスは液不透過性の気液分離機能を持った通気孔を介して燃料容器の外部へ排出される。この通気孔は、燃料容器壁面に複数個設けて、燃料容器が発電中に如何なる姿勢をとっても、1 個以上の通気孔が燃料液体で遮蔽されることがないような位置に配置しておくことによって、安定な発電動作を保証しているのが特徴である。

【 0 0 3 5 】

本発明による燃料発電装置は、燃料や酸化剤ガスなどを強制的に供給する設備を必要とせず、容器壁面には単電池が一層装着されるのみで、電池がセパレータを介して複数積層される構造をとらず、放熱が十分であるために強制冷却機構を設ける必要がない。そのため、補機動力損が無く、積層のための導電性セパレータを必要としない、部品点数の少ない構造とすることができる。

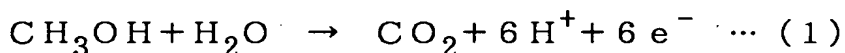
【 0 0 3 6 】

メタノール水溶液を燃料とする燃料電池では、以下に示す電気化学反応でメタノールが持っている化学エネルギーが直接電気エネルギーに変換される形で発電される。

【 0 0 3 7 】

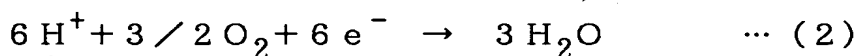
アノード電極側では供給されたメタノール水溶液が（１）式に従って反応して炭酸ガスと水素イオンと電子に解離する。

〔化１〕



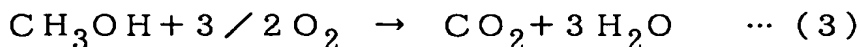
生成された水素イオンは、電解質膜中をアノードからカソード側に移動し、カソード電極上で空気中から拡散してきた酸素ガスと電極上の電子とが（２）式に従って反応し、水を生成する。

〔化２〕



従って、発電に伴う全化学反応は（３）式に示すように、メタノールが酸素によって酸化され炭酸ガスと水を生成し、化学反応式は形式上メタノールの火炎燃焼と同じになる。

〔化３〕



単位電池の開路電圧は、概ね室温近傍で 1.2 V であるが、燃料が電解質膜を浸透する影響で実質的には 0.85 ～ 1.0 V であり、特に、限定されるものではないが、実用的な負荷運転の下での電圧は 0.3 ～ 0.6 V 程度の領域となる負荷電流密度が選ばれる。従って、実際に電源として用いる場合には負荷機器の要求に従って所定の電圧が得られるよう複数の単位電池を直列接続して用いられる。

【 0 0 3 8 】

単電池の出力電流密度は電極触媒、電極構造、その他の影響で変化するが、実効的に単電池の発電部面積を選択して所定の電流が得られるように設計される。

【 0 0 3 9 】

本発明による燃料電池発電装置を構成する支持体は、液体燃料を収容する燃料容器に特徴があり、その断面形状は角型、円型あるいはその他の形状であってもコンパクトに単電池が必要な数だけ装着できる形状であれば、特に制限はない。しかし、単電池を規定の容積中にコンパクトに装填するには円筒型または角型が装着効率も良く、燃料電池発電部を装着する加工性の上でも好ましい形状と云える。

【 0 0 4 0 】

支持体の材料は、電気化学的に不活性で使用環境下で耐久性、耐食性を持った薄型で十分な強度を持つ材料であれば特に制限はない。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、塩化ビニル、ポリアクリル系樹脂、その他のエンジニアリング樹脂やこれらを各種のフィラ等で補強した電気絶縁性の材料、または、電池作動雰囲気での耐食性に優れた炭素材料、ステンレス系鋼、あるいは通常の鉄、ニッケル、銅、アルミニウムまたはこれらの合金の表面を耐食化および電気絶縁化処理した材料を挙げることができる。いずれにしても形状を支持する強度、耐食性と電気化学的に不活性な材料であれば特に限定されるものではない。

【 0 0 4 1 】

燃料電池支持体内部は、燃料貯蔵および輸送空間として使用されるが、筒状支持体内部に充填され燃料供給を安定化する吸上げ材は、メタノール水溶液との接触角が小さく、電気化学的に不活性で耐食性のある材料であれば良く、粉末あるいは繊維状のものをを用いるとよい。例えば、ガラス、アルミナ、シリカアルミナ、シリカ、非黒鉛系炭素、セルロースなどの繊維や、吸水性高分子繊維などは充填密度が低く、メタノール水溶液保持性に優れた材料である。

【 0 0 4 2 】

発電部を構成するアノード触媒としては、炭素系粉末担体に白金とルテニウム

あるいは白金／ルテニウム合金の微粒子を分散担持したもの、カソード触媒としては、炭素系担体に白金微粒子を分散担持したものは容易に製造できる材料である。しかし、本発明の燃料電池のアノードおよびカソードの触媒は、通常の直接形メタノール燃料電池に用いられるものであれば、特に、制限されるものではなく、電極触媒の安定化や長寿命化のために上記の貴金属成分に鉄、錫、希土類元素等から選ばれた第 3 の成分を添加した触媒を用いることは好ましい。

【 0 0 4 3 】

電解質膜には限定的ではないが水素イオン導電性を示す膜が用いられる。代表的な材料としてパーフロロカーボン系スルホン酸樹脂、ポリパーフロロスチレン系スルホン酸樹脂などに代表されるスルホン酸化やアルキレンスルホン酸化したフッ素系ポリマやポリスチレン類、ポリスルホン類、ポリエーテルスルホン類、ポリエーテルエーテルスルホン類、ポリエーテルエーテルケトン類、その他の炭化水素系ポリマをスルホン化した材料を用いることができる。

【 0 0 4 4 】

これらの電解質膜でメタノールの透過性の小さい材料は、燃料の利用率を高く採ることができ、燃料のクロスオーバーによる電池電圧の低下も無く、好ましい材料であり、一般に燃料電池を 9 0 ℃ 以下の温度で運転することができる。また、タングステン酸化物水和物、ジルコニウム酸化物水和物、スズ酸化物水和物、ケイタングステン酸、ケイモリブデン酸、タングストリン酸、モリブドリン酸などの水素イオン導電性無機物を、耐熱性樹脂にミクロ分散した複合電解質膜等を用いることによって、より高温域まで運転できる燃料電池とすることもできる。

【 0 0 4 5 】

いずれにしても水素イオン伝導性が高く、メタノール透過性の低い電解質膜を用いると、燃料の利用率が高くなるため本発明の効果であるコンパクト化および長時間発電を、より高いレベルで達成することができる。

【 0 0 4 6 】

上記した水和型の酸性電解質膜は、一般に乾燥時と湿潤時とでは膨潤によって膜の変形が発生したり、十分にイオン導電性の高い膜では機械強度が十分でない場合が生じる。このような場合には、機械強度、耐久性、耐熱性に優れた繊維を

不織布あるいは織布状で芯材として用いたり、電解質膜製造時にこれらの繊維をフィラとして添加、補強することは、電池性能の信頼性を高める上で有効な方法である。

【 0 0 4 7 】

また、電解質膜の燃料透過性を低減するために、ポリベンズイミダゾール類に硫酸、リン酸、スルホン酸類やフォスホン酸類をドーブした膜を使用することもできる。

【 0 0 4 8 】

単電池を構成する発電部は、上記に代わるもう一つ例として、例えば、以下のような方法によって作製することもできる。即ち、

① 液体燃料容器の電気絶縁性外周面に導電性のインタコネクタを塗布してアノード接合部の壁面を貫通孔による多孔質化する工程、

② アノード触媒と電解質樹脂を予め揮発性有機溶媒に溶解した溶液をバインダとして添加、分散してペースト状にしたものを液体燃料の収納容器の切込みの多孔質部分に $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の一定厚さに塗布して電極を形成する工程、

③ アノード塗布部をマスクして切込み部にシール用のガスケットを塗布し燃料容器と接合する工程、

④ その後、予め揮発性有機溶媒に溶解した電解質溶液をアノード電極に接して切込み部に、膜形成後の厚さが $20 \sim 50 \mu\text{m}$ となるように塗布する工程、

⑤ 次いで、カソード触媒と電解質膜を予め揮発性有機溶媒に溶解した溶液をバインダとして混練してペースト状にしたものを電解質膜の上に $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の一定厚さに塗布して電極を形成する工程、

⑥ 更に、その外部に炭素系粉末と所定量の撥水性分散材、例えば、ポリテトラフルオロエチレン微粒子の水性分散液をペースト状にして、カソード電極表面に接合するように切込み部に塗布し、拡散層を形成する工程、

を経て単電池が作られる。この時、④の工程において電解質膜部分はカソード面積よりも大きくとり、ガスケットと電解質膜を密着させるか、あるいは、接着剤を用いて接着することによってシールすることが重要である。

【 0 0 4 9 】

得られた単電池のカソード側拡散層部分に、導電性の多孔質材あるいはネットを装着してカソードカレントコレクタとし、隣接する単電池からのインターコネクターと電氣的に接続し、直列接続された両端から端子を取出す。カソード側に拡散層を設けることは燃料電池作動時に生成する水のフラッディングを防止する上で有効な方法である。

【 0 0 5 0 】

また、拡散層を製造するに当たって、撥水性の水性分散材が白金触媒または白金・ルテニウム合金触媒の触媒毒成分となる界面活性剤を含んでいるような場合には、例えば、炭素繊維のような導電性の織布面の片側に、炭素系粉末と所定量の撥水性分散材、例えば、ポリテトラフルオロエチレン微粒子の水性分散液をペースト状にして塗布し、予め、界面活性剤が分解する温度で焼成してから塗布面をカソードに接するように装着し、炭素繊維織布をカソードカレントコレクタとする方法は有効である。

【 0 0 5 1 】

いずれにしても単電池が支持体表面にアノード、電解質膜、カソード、拡散層の順に重ねられ、アノード／電解質膜、カソード／電解質膜間に十分な反応界面を形成する方法であれば、その製法に特別な制限はない。

【 0 0 5 2 】

また、カソードを形成する際にカソード触媒、電解質膜と電解質を予め揮発性有機溶媒に溶解した溶液に所定量の撥水性分散材、例えば、ポリテトラフルオロエチレン微粒子を加えてペースト状にし、これを塗布することによって拡散層を必要としない電池を構成することもできる。

【 0 0 5 3 】

本発明の趣旨である液体燃料容器を、プラットホームとしてその外周面にアノード、電解質膜、カソードから構成される複数の単電池を作製し、各単電池を導電性のインターコネクターで直列に接続することで高電圧化を図ることがでる。また、燃料や酸化剤を強制供給する補機を用いることなく、燃料電池を強制冷却するための補機を用いることなく運転でき、燃料には体積エネルギー密度の高いメタノール水溶液を液体燃料として用いることによって、長時間の発電を継続でき

る小型電源を実現することができる。

【 0 0 5 4 】

この小型電源を、例えば、携帯電話機、ブックタイプパーソナルコンピュータや携帯用ビデオカメラなどの電源として内蔵して駆動することができ、予め、用意された燃料を逐次補給することによって長時間の連続使用が可能となる。

【 0 0 5 5 】

また、前記の場合よりも燃料補給の頻度を大幅に少なくする目的で、この小型電源を、例えば、二次電池搭載の携帯電話機、ブックタイプパーソナルコンピュータや携帯用ビデオカメラの充電器と結合し、それらの収納ケースの一部に装着することによって、バッテリーチャージャとして用いることは有効である。この場合、携帯用電子機器使用時には収納ケースより取出して二次電池で駆動し、使用しない時にはケースに収納することによって、ケースに内蔵された小型燃料電池発電装置が充電器を介して接続され二次電池を充電する。こうすることによって燃料タンクの容積を大きくでき、燃料補給の頻度は大幅に少なくすることができる。

【 0 0 5 6 】

次に、本発明を実施例に基づき説明する。

【 0 0 5 7 】

〔比較例 1〕

図7は、従来の構造に基づくセパレータ構造を示す断面図である。一方の面内構造と縦断面を図7(a)に、他方の面内構造と横断面を図7(b)に示し、電池積層構成を図8に、セルホルダーの構成を図9に、単電池18を直列で2組積層し、燃料容器を付設して構成された電源システム構造を図10(a)に、そして、積層端の燃料電池と燃料容器との接続を示す断面構造を図10(b)に示す。

【 0 0 5 8 】

セパレータ81は、16mm幅×33mm長さ×厚さ2.5mmの黒鉛化炭素板を用いた。セパレータ81の底部には10mm幅×4mm長さの内部マニフォルド82が設けられ、図7(a)のセパレータ横断面図で符号84に示すように

、1 mm幅×0.8 mm深さ×23 mm長さの溝を1 mm間隔で構成しリブ部54を形成して、マニフォールド82とセパレータ81の上面を繋ぐ燃料供給溝を設けた。

【0059】

一方、図7(b)とセパレータ縦断面図83に示すように、セパレータの他方の面にはこれと直交する方向に1 mm幅×1.4 mm深さ×16 mm長さの溝を1 mm間隔で構成したリブ部54(?)を形成してセパレータ21の側面を繋ぐ酸化剤供給溝を設けた。

【0060】

アノード層は、炭素担体上に白金／ルテニウムの原子比が1／1の白金／ルテニウム合金微粒子を50 wt %分散担持した触媒粉末と、30 wt %パーフロロカーボンスルホン酸（商品名：Nafion 117、DuPont社製）電解質を、バインダとして水／アルコール混合溶媒〔水：イソプロパノール：ノルマルプロパノールが20：40：40（重量比）の混合溶媒〕のスラリーを調製し、スクリーン印刷法でポリイミドフィルム上に厚さ約20 μmの多孔質膜に形成した。

【0061】

カソード層は、炭素担体上に30 wt %の白金微粒子を担持した触媒粉末と、電解質をバインダとして水／アルコール混合溶媒のスラリーを調製してスクリーン印刷法でポリイミドフィルム上に厚さ約25 μmの多孔質膜に形成した。

【0062】

こうして調製したアノード多孔質膜およびカソード多孔質膜を、それぞれ10 mm幅×20 mm長さに切出して、アノード層およびカソード層とした。

【0063】

次に、電解質膜として16 mm幅×33 mm長さ×50 μm厚さのナフィオン117にマニフォールド開孔部86を設けた。

【0064】

アノード層表面に、5重量%のナフィオン117アルコール水溶液〔水：イソプロパノール：ノルマルプロパノールが20：40：40（重量比）の混合溶媒

：Fluka Chemika社製] を約0.5 ml 浸透させた後、上記の電解質膜の発電部に接合し、約1 kg の荷重を加えて80℃、3時間乾燥する。次に、カソード層表面に5重量%の前記ナフィオン117アルコール水溶液を約0.5 ml 浸透させた後、電解質膜に先に接合したアノード層と重なるように接合し、約1 kg の荷重を加えて80℃、3時間乾燥することによって、MEA9を調製した。

【0065】

次いで、セパレータ81と同じサイズで、マニフォルド開孔部86と発電部開孔部85を設けた厚み250 μ mのポリエチレンテレフタレート製ライナー92と、厚み400 μ mのネオプレン製ガスケット10を作製した。

【0066】

次に、炭素粉末に焼成後の重量で40 wt %となるよう撥水剤ポリテトラフロロエチレン微粒子の水性分散液（テフロンデイスパージョンD-1：ダイキン工業製）を添加、混練し、ペースト状になったものを、厚さ約350 μ m、空隙率87%の炭素繊維織布上の片面に厚さ約20 μ mとなるように塗布し、室温で乾燥後、270℃、3時間焼成して炭素シートを形成した。得られたシートを前記のMEAの電極サイズと同じ形状に切り出して拡散層11を調製した。

【0067】

次に、セパレータ81の燃料極側溝埋込み部88と、マニフォルド埋込み部87で構成されるパルプ紙製の燃料吸上げ材5を作製した。

【0068】

これらの部品を図8に示すようにセパレータ81、上げ材5、ライナー92、ガスケット10、MEA9、拡散層11、ライナー92、セパレータ81の順序を単位に14層積み上げて、約5 kg/cm²でプレス加圧し積層電池94とした。該積層電池94を、図9に示す構造の表面をエポキシ系樹脂（フレップ；東レ・チオコール社製）で絶縁化したSUS316製のホルダー105を介して、フッ素系ゴム（バイトン；DuPont社製）の締付けバンド17で図10（a）に示すように締め付けて固定した。

【0069】

燃料容器 1 は積層電池装着部 1 0 3 を持ったポリプロピレン製の外形 3 3 m m 高さ×8 5 m m 長さ×6 5 m m 幅のサイズで側壁厚さ 2 m m のものを作製した。

【0 0 7 0】

図 1 0 (b) に示すように、燃料容器 1 の中央部には図 4 (a) に示した構造と同様な多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜を、気液分離膜 5 0 として装着したガス選択透過機能を持つネジ蓋 5 2 付きの通気管 5 1 を通気孔 1 5 として備え、燃料容器内部には燃料としてメタノール水溶液 1 2 が充填されている。作製した 2 つの積層電池は図 1 0 (b) 示すような構造で、燃料電池装着部 1 0 3 と結合し、図 1 0 (a) に示すような構造の電源を作製した。

【0 0 7 1】

上記電源は、概ね 3 3 m m 高さ×1 2 0 m m 長さ×6 5 m m 幅のもので発電部面積が約 2 cm^2 、容量約 1 5 0 m l の燃料容器を備えている。運転温度 5 0 °C で負荷電流 0 . 2 A の時 5 . 7 V の電圧を示し、セパレータの空気極側溝で構成される電源の側壁の開孔部全面に、ファンで送風しながら発電した時の電圧は 1 1 . 8 V であった。これは電源負荷時には、セパレータの空気極側溝構造では十分な空気の拡散による酸素の供給が不足するためと考えられる。この電源の体積出力密度は、通気ファンを用いないと約 $4 . 4 \text{ W} / \text{l}$ で、通気ファンを用いた場合には約 $9 . 2 \text{ W} / \text{l}$ であった。

【0 0 7 2】

燃料容器に 1 0 w t % メタノール水溶液を 1 5 0 m l 充填し、送風ファンを使用し、運転温度 5 0 °C、負荷電流 0 . 2 A で運転したところ、出力電圧 1 1 . 8 V で約 4 . 5 時間継続した後に、電圧が急速に低下した。従って、1 0 w t % メタノール水溶液燃料を充填した時の体積エネルギー密度は、通気ファンを用いた時に $4 1 \text{ Wh} / \text{l}$ であった。

【0 0 7 3】

この燃料電池発電装置は、積層電池下部のマニフォールドから液体燃料を吸上げ、積層電池上部から燃料の酸化によって発生する炭酸ガスを、排出する構造を採っている。そのために運転時には上下転置や横転すると発電が継続しないと云う問題を有している。

【 0 0 7 4 】

〔実施例 1〕

図 1 1 に本実施例による M E A の構造を示す。M E A はアノード層 2 2 とカソード層 2 3 が電解質膜 2 1 の両面に重なるよう電解質樹脂をバインダとして接合して形成される。

【 0 0 7 5 】

アノード層は、炭素担体上に白金／ルテニウムが 1 / 1 (原子比) の白金／ルテニウム合金微粒子を 5 0 w t % 分散担持した触媒粉末と、 3 0 w t % パーフフロロカーボンスルホン酸 (ナフィオン 1 1 7) 電解質を、バインダとして水／アルコール混合溶媒 (水 : イソプロパノール : ノルマルプロパノールが重量比で 2 0 : 4 0 : 4 0 の混合溶媒) のスラリーを調製し、スクリーン印刷法で厚さ約 2 0 μ m の多孔質膜に形成した。

【 0 0 7 6 】

カソード層は、炭素担体上に 3 0 w t % の白金微粒子を担持した触媒粉末と電解質をバインダとして水／アルコール混合溶媒のスラリーを、スクリーン印刷法で厚さ約 2 5 μ m の多孔質膜に形成した。

【 0 0 7 7 】

上記のアノード多孔質膜およびカソード多孔質膜を、それぞれ 1 0 m m 幅 \times 2 0 m m 長さ に 切 出 して アノード層 2 2 およびカソード層 2 3 とした。厚さ 5 0 μ m のナフィオン 1 1 7 電解質膜 2 0 m m 幅 \times 3 0 m m 長さ を 切 出 し、アノード層表面に 5 重量 % のナフィオン 1 1 7 アルコール水溶液 (水 : イソプロパノール : ノルマルプロパノールが重量比で 2 0 : 4 0 : 4 0 の混合溶媒 : F l u k a C h e m i k a 社製) を、約 0 . 5 m l 浸透させた後、電解質膜中央部に接合し約 1 k g の荷重を加えて 8 0 $^{\circ}$ C , 3 時間乾燥する。

【 0 0 7 8 】

次に、カソード層表面に 5 重量 % のナフィオン 1 1 7 アルコール水溶液 (F l u k a C h e m i k a 社製) を約 0 . 5 m l 浸透させた後、電解質膜中央部に先に接合したアノード層 2 2 と重なるように接合し、約 1 k g の荷重を加えて 8 0 $^{\circ}$ C , 3 時間乾燥し、M E A を調製した。

【 0 0 7 9 】

次に、炭素粉末に焼成後の重量で40wt%となるように撥水剤ポリテトラフルオロエチレン微粒子の水性分散液（テフロンデイスパージョンD-1：ダイキン工業製）を添加、混練したペーストを、厚さ約350 μ m、空隙率87%の炭素繊維織布上の片面に厚さ約20 μ mとなるように塗布し、室温で乾燥後、270℃、3時間焼成して炭素シートを形成した。得られたシートを上記したMEAの電極サイズと同じ形状に切出して拡散層を調製した。

【 0 0 8 0 】

次に、燃料容器外周面に、MEAからなる燃料電池の実装方法を燃料電池発電装置の断面構造を示す図13を用いて説明する。

【 0 0 8 1 】

外形65mm幅×135mm長さ×25mm高さで壁面厚さ2mmの硬質塩化ビニル製燃料容器1の内壁面には厚さ5mm、空隙率85%のガラス繊維マットを燃料吸上げ材5として装着した。

【 0 0 8 2 】

燃料容器1の外壁面には、21mm幅×31mm長さ×0.5mm深さの燃料電池装着部2を上下それぞれ18個設けた。各燃料電池装着部2のアノード接触部には1mm幅×10mm長さのスリットを1mm間隔で設け拡散孔3とした。このスリット内には燃料容器内壁面に装着された燃料吸上げ材5と接触するように空隙率85%のガラス繊維マットを充填した。

【 0 0 8 3 】

スリットの外面には、隣接する燃料電池のカソード集電板7と電氣的に接続するためのインターコネクタ4を、厚さ約50 μ mのニッケルの無電解メッキ層を設けた。得られた燃料容器の上下四隅には、図4（a）と同様な構造の気液分離機能を備えた通気孔15を設けた。

【 0 0 8 4 】

次に、燃料電池固定板8は、燃料容器1と同じ硬質塩化ビニル製の厚さ2.0mmの板で、各燃料電池のカソードに接する面には燃料容器の装着部2に設けられたスリットと直交する方向に1.0mm幅×20mm長さのスリットを拡散孔

3として設けた。この燃料電池固定板8には、そのスリット部と同様の形状で隣接した燃料電池のインターコネクタ4との接続ができるよう成形したスリット付きニッケル製のカソード集電板7を固定した。

【0085】

この燃料容器に前記したMEA9を装着するに当たって、MEA9の両面にシール用ガスケット10を配したものを燃料電池装着部2に配置し、そのカソード側に拡散層11を配して、燃料電池固定板8で燃料容器に各電池を固定した。この時、燃料電池固定板8のカソード側の面に、予め、配置されたカソード集電板7は、カソードと隣接した燃料電池のアノードからのインターコネクタ4とを電気的に接続し、各電池を直列に接続する。各燃料電池を接続した終端部は、燃料電池固定板8と燃料容器の界面から容器外部へ電池端子16として取出される。本実施例による燃料電池発電装置の外観を図12に示す。

【0086】

通気孔15を有する燃料容器1には、燃料電池固定板8によって上下面36個の単電池13が装着され、出力端子16が設けられている。こうして燃料電池を実装した燃料容器の通気孔15の一つから、10wt%のメタノール水溶液12を燃料として容器内に注入する。この燃料電池は、概略65mm幅×135mm長さ×29mm高さのもので、燃料収納容積は約150mlであった。また、発電装置は発電面積 2 cm^2 、36直列で構成されている。

【0087】

この燃料電池発電装置を温度50℃、負荷電流200mAで運転したところ出力電圧は12.2Vであった。10wt%のメタノール水溶液を充填して負荷電流200mAで運転すると約4.5時間発電を継続することができ、この燃料電池発電装置の出力密度は約9.6W/lで、燃料リッター当たりの体積エネルギー密度は約50Wh/lであった。

【0088】

また、この運転中に発電装置を天地逆転、または、横転した姿勢で運転しても、特に出力電圧の変化は観測されず、燃料容器内の圧力上昇も観測されなかった。

【0089】

このように液体燃料容器外壁面に、複数の燃料電池を装着しインターコネクタで直列接続することによって、セパレータを介して積層することなく12V級の高電圧型の小型燃料電池を実現できる。この時、アノード側を液体燃料吸上げ材で収納容器内とアノードを接触させ、カソードが拡散層を介して外気に曝されることで、燃料送液ポンプやカソードガス用ファンなどの補機を必要としない電源が可能となった。

【0090】

特に燃料容器の複数の面に配置された気液分離機能を備えた通気孔の設置によって、燃料電池がいかなる姿勢をとっても正常な発電が可能で、携帯用の発電装置として必須の特性が達成できた。

【0091】

〔比較例2〕

セパレータを用いた低電圧型小型燃料電池発電装置を図14を用いて説明する。電池の構成材であるセパレータ、吸上げ材、ライナー、ガスケット、MEA、拡散層は比較例1と同じ材料で同サイズのものを用い、同一手順で単電池が4セルになるように積層電池23を作製した。この積層電池を比較例1と同じようにセルホルダー105に挿入し、フッ素系ゴムの締付けバンド17で固定した。

【0092】

燃料容器1は、ポリプロピレン製の外形が33mm高さ×16mm長さ×65mm幅のもので側壁厚さ2mmである。

【0093】

図14に示すように、燃料容器1の上面の中央部には図4(a)に示した構造と同様に、多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜を装着した通気孔15を備えている。

【0094】

作製された積層電池23は、比較例1と同じ構成で燃料容器1と結合して電源を構成した。得られた電源は概ね33mm高さ×82mm長さ×16mm幅で発電部面積が約 2 cm^2 、容量約20mlの燃料容器1を備えている。

【0095】

運転温度 50℃ で負荷電流 0.2 A の時 0.58 V の電圧を示し、セパレータの空気極側溝で構成される電源の側壁の開孔部全面に、ファンで送風しながら発電した時の電圧は 1.26 V であった。これは電源負荷時には、セパレータの空気極側溝構造では、空気の拡散による酸素の供給が不足するためと考えられる。この電源の体積出力密度は通気ファンを用いないと約 2.7 W/l で、通気ファンを用いた場合には約 5.8 W/l であった。

【0096】

10 wt % メタノール水溶液を 20 ml 充填し、送風ファンを用い、運転温度 50℃、負荷電流 0.2 A で運転した場合の出力電圧は約 1.26 V で、約 5 時間継続した後、電圧が急速に低下した。従って 10 wt % メタノール水溶液燃料リッター当たりの体積エネルギー密度は、通気ファンを用いた場合、29 Wh/l であった。

【0097】

この燃料電池発電装置は、積層電池下部のマニホールドから液体燃料を吸上げ、積層電池上部から燃料の酸化によって発生する炭酸ガスを排出する構造となっている。そのために運転時に、上下転置や横転すると発電が継続しないと云う問題がある。

【0098】

〔実施例 2〕

本実施例によるメタノールを燃料とした角柱型で低電圧型の発電装置の断面構造を図 15 に、燃料電池の実装方法の概略を図 16 に示す。MEA の調製法は実施例 1 とほぼ同じ方法で行った。30 mm 幅 × 50 mm 長さのポリイミドフィルム上に、炭素担体上に白金／ルテニウムが 1/1 (原子比) の白金／ルテニウム合金微粒子を 50 wt % 分散担持した触媒粉末と、30 wt % パーフロロカーボンスルホン酸 (ナフィオン 117) 電解質をバインダとし、水／アルコール混合溶媒 (水 : イソプロパノール : ノルマルプロパノールが重量比で 20 : 40 : 40 の混合溶媒) からなるスラリーを、スクリーン印刷法で厚さ約 20 μm の多孔質膜に形成し、これを 90℃、3 時間乾燥してアノード多孔質層とした。

【0099】

カソード多孔質層には、炭素担体上に30wt%の白金微粒子を担持した触媒粉末と、電解質をバインダとして水／アルコール混合溶媒のスラリーを調製し、スクリーン印刷法で30mm幅×50mm長さのポリイミドフィルム上に厚さ約25 μ mに形成後、90℃、3時間乾燥した。

【0100】

上記のアノード多孔質膜およびカソード多孔質膜をそれぞれ10×10mmサイズに切出してアノード層およびカソード層とした。電解質には790g/eqで28mm幅×56mm長さ×厚さ50 μ mのスルホン酸化ポリエーテルエーテルスルホン膜を用いた。

【0101】

初めに、アノード層8枚の各表面に5重量%のナフィオン117アルコール水溶液（Fluka Chemika社製）を約0.5ml浸透させ、これを電解質膜の一方の面に均等に配置し、各電極を約1kgの荷重を加えて80℃、3時間乾燥する。

【0102】

次に、カソード層表面に5重量%のナフィオン117アルコール水溶液を、約0.5ml浸透させた後、上記アノードを接合した電解質膜の反対側の面にアノード層と重なるように配置し、各電池に約1kgの荷重を加えて80℃、3時間乾燥してMEAを調製した。

【0103】

燃料容器1は、図16に示すように外形が22mm幅×79mm長さ×23mm高さで2mm壁厚の硬質塩化ビニル製のものを用いた。断面構造は、図15に示すように燃料容器1の上下の面には、16mm幅×16mm長さ×0.5mm深さの燃料電池装着部2をそれぞれ4面設けた。燃料電池装着部2の中央部の10mm幅×10mm長さの部分に、1mm幅×10mm長さの燃料容器1内部と貫通するスリットを拡散孔3として設けた。

【0104】

この装着部2の外面にアノード側インターコネクタ4として、隣接する燃料電

池と電氣的接続をするために、厚さ 0.1 mm のニッケル層を無電解メッキ法で形成した。燃料容器 1 の内壁には厚さ 1 mm で空隙率約 70 % のガラス繊維マットを貼り付けて燃料吸上げ材 5 とし、さらにその内部を空隙率が約 85 % 程度になるようガラス繊維を充填した低密度燃料保持層 18 を設けた。燃料容器 1 の上下面隅部には、図 4 (a) に示した構造の内径 2 mm の通気孔 15 を 8 個設けた。

【 0 1 0 5 】

燃料電池押さえ板となる燃料電池固定板 8 は、図 16 に示すように 22 mm 幅 × 79 mm 長さ × 1 mm 厚さの硬質塩化ビニルを用いて、各燃料電池のカソードと接する面に、燃料容器 1 の燃料電池装着部 2 のスリットとは直交する方向に 1 mm 幅 × 10 mm 長さのスリットを設け、その 4 隅には通気孔装着孔 19 を設けた。

【 0 1 0 6 】

隣接する燃料電池アノード側のインターコネクタと接続するためのニッケル製 0.2 mm 厚さのスリット付きカソード集電板 7 を、燃料電池固定板 8 に取り付けた。

【 0 1 0 7 】

本燃料電池は図 16 に示すように、ネオプレンゴム製のアノード側のガスケット 10、MEA 9、カソード側拡散層 11、ネオプレンゴム製のカソード側のガスケット 10、燃料電池固定板 8 の順で積層し、該固定板の外周部をネジ止めによって燃料容器 1 に固定した。

【 0 1 0 8 】

燃料容器 1 の上下に装着されたアノード側端子 6 およびカソード側端子 6 を、それぞれ並列に接続して出力端子 16 とした。得られた燃料電池発電装置の外形は 22 mm 幅 × 79 mm 長さ × 27 mm 高さで、発電面積が 1 cm^2 の 4 直列 × 2 並列燃料電池で構成されている。

【 0 1 0 9 】

燃料容器 1 の容積は概略 20 ml で、この燃料容器に通気孔 15 を介して 10 % メタノール水溶液を充填し、運転温度 50 °C で運転したところ、負荷電流 20

0 mAで1.3 Vの出力電圧が得られた。また、燃料容器に20 mlの10%メタノール水溶液を充填して負荷電流200 mAで連続発電したところ、1.3 Vの出力で約5時間の安定した電圧が得られた。この電池の出力密度は約5.5 W/1で燃料リッター当たりの体積エネルギー密度は約28 Wh/1であった。

【0110】

この運転中に発電装置を天地逆転、または、横転した姿勢で運転しても出力電圧の変化は観測されず、燃料容器内の圧力上昇も観測されなかった。

【0111】

このように液体燃料容器の1つの外壁面に、複数の燃料電池を装着しインターコネクタで直列接続し、複数の面に装着された直列電池群を並列にすることによって、セパレータを介して積層することなく1.3 V級の小型燃料電池を実現できる。この時、アノード側を液体燃料吸上げ材で収納容器内とアノードを接触させ、カソードが拡散層を介して外気に曝されることで、燃料送液ポンプやカソードガス用ファンなどの補機を必要としない電源が得られた。

【0112】

さらに、燃料容器内を低密度の燃料吸上げ材で充填することにより運転中に液体燃料の揺れを緩和することができた。特に、燃料容器の複数の面に配置された気液分離機能を備えた通気孔の設置により、燃料電池がいかなる姿勢をとっても正常な発電が可能で、携帯用の発電装置として必須の特性を達成することができた。

【0113】

〔実施例 3〕

本実施例では、エポキシ系樹脂を被覆した金属製燃料容器をプラットホームとする燃料電池について述べる。

【0114】

MEAおよびカソード側拡散層は、実施例2と同様に作製した。燃料容器1は図17に示すように外形が22 mm幅×79 mm長さ×23 mm高さで、厚さ0.3 mmのSUS304製の燃料容器を作製した。容器はフレームとプレス加工された16 mm幅×16 mm長さ×0.5 mm深さで4面の燃料電池装着部2を

有する上下の蓋から構成されている。

【0115】

燃料電池装着部2の中央には、10mm幅×10mm長さの部分に0.5mm幅×10mm長さのスリットが打抜き加工により拡散孔3として設けている。上下の蓋のコーナ部には、気液分離膜を用いないSUS304製の内径1mmの通気孔15を設けた。これらの部材を用いて、内部に空隙率が約80%のガラス繊維マットを燃料吸上げ材5として充填した後、溶接封止して燃料容器1とした。

【0116】

燃料容器1の外表面は、液状エポキシ系樹脂塗料（フレップ：東レ・チオコール社製）を厚さ0.1mmに塗布し、熱硬化して絶縁層20を形成した。燃料電池装着部2の表面には、実施例2と同様の形状にアノード側インターコネクタ4としてニッケルを無電解メッキした。

【0117】

燃料電池固定板には、実施例2と同様に、22mm幅×79mm長さ×1mm厚さの硬質塩化ビニルを用いて、各燃料電池のカソードと接する面に燃料電池装着部2のスリットと直交する方向に1mm幅×10mm長さのスリットを設け、その四隅には通気孔15を設けた。このスリットを用いて隣接する燃料電池アノード側のインターコネクタ4と接続するための厚さ0.2mmのスリット付きニッケル製のカソード集電板7を取付けた。

【0118】

本燃料電池は、実施例2と同じくフッ素系ゴムのアノード側ガスケット、MEA、フッ素系ゴムのカソード側ガスケット、カソード側拡散層、燃料電池固定板の順で積層し、該固定板の外周部を厚さ100 μ mのスリット付きの熱収縮性樹脂チューブによって締付け燃料容器に固定した。燃料容器の上下に装着されたアノード側端子およびカソード側端子をそれぞれ直列に接続して出力端子とした。

【0119】

得られた燃料電池発電装置の外形は約22mm幅×79mm長さ×27mm高さで、発電面積が1cm²の8直列の燃料電池で構成されている。燃料容器の容積は概略38mlであった。この燃料容器の通気孔を介して10%メタノール水

溶液を燃料としてシリンジで充填し、運転温度 5 0℃で運転したところ負荷電流 1 0 0 m A で出力電圧 2 . 6 V が得られた。

【 0 1 2 0 】

また、燃料容器に約 3 7 m l の 1 0 % メタノール水溶液を充填して負荷電流 1 0 0 m A で連続的に発電したところ、2 . 6 V の出力で約 4 時間安定した電圧が得られた。この時の燃料電池発電装置の出力密度は約 5 . 5 W / l であり、燃料リッター当たりの体積エネルギー密度は約 2 2 W h / l であった。

【 0 1 2 1 】

この燃料電池は、天地逆転、または、横転した姿勢で運転しても、出力電圧の変化は観測されず、液体燃料の漏れもなく、燃料容器内の圧力上昇も観測されなかった。

【 0 1 2 2 】

このように液体燃料容器の 1 つの外壁面に、複数の燃料電池を装着しインターコネクタで直列接続し、複数の面に装着された直列電池群を並列にすることによって、セパレータを介して積層することなく 2 . 6 V 級の小型燃料電池を実現できる。この時アノード側を液体燃料吸上げ材で収納容器内とアノードを接触させ、カソードが拡散層を介して外気に曝されることで、燃料送液ポンプやカソードガス用ファンなどの補機を必要としない電源が可能となった。

【 0 1 2 3 】

本実施例では、燃料容器を金属材料で構成し、その表面を絶縁処理しているために容積を大きくできると云う特徴を有する。また、燃料容器内を比較的高密度の燃料吸上げ材で充填することにより、気液分離機能を持たない小さな開放孔を設けるのみで液体燃料の漏れを防止でき、運転中どのような姿勢をとっても安定な発電が可能であった。また、該発電装置の生産において、熱収縮性樹脂チューブを用いて各燃料電池を容易に固定することが可能になった。

【 0 1 2 4 】

〔実施例 4〕

エポキシ系樹脂を被覆した金属製燃料容器をプラットホームとする角筒型メタノール燃料電池発電装置について記述する。

【 0 1 2 5 】

MEAは電極外形が20mm幅×25mm長さで外形が24mm幅×29mm長さの形状に実施例2と同様にして製作した。また、カソード拡散層は20mm幅×25mm長さの形状で実施例2と同様に作製した。

【 0 1 2 6 】

燃料容器の外形は、一辺が28mm、高さが190mm、壁厚0.3mmの六角形の筒で、各面には24mm幅×29mm長さ×0.5mm深さの燃料電池装着部をプレス加工し、六角形の上下蓋で構成されている。

【 0 1 2 7 】

燃料電池装着部の中心の20mm幅×25mm長さの部分に0.5mm幅×25mm長さのスリットを0.5mm間隔に打抜き加工した。上下の蓋は、その周辺部に各6個の図4に示すものと同様な気液分離機能を備えた内径2mmの通気孔を設けた。六角筒内壁部に厚さ5mmで空隙率約85%のガラス繊維マットを装着後、上下の蓋部を溶接で封止した。また、燃料容器の外表面は液状エポキシ系樹脂塗料（フレップ：東レ・チオコール社製）を厚さ0.1mm塗布後、熱硬化し、実施例2と同様の形状にアノード側インターコネクタとしてニッケルを無電解メッキした。

【 0 1 2 8 】

燃料電池押さえ板となる燃料電池固定板8は、実施例2と同様に28mm幅×190mm長さ×1mm厚さの硬質塩化ビニルを用いて、各燃料電池のカソードと接する面に、燃料容器切込み部のスリットと直交する方向に0.5mm幅×20mm長さのスリットを0.5mm間隔で設けた。このスリットを用いて隣接する燃料電池アノード側のインターコネクタと接続するため、厚さ0.2mmのスリット付きニッケル製カソード集電板を取付けた。

【 0 1 2 9 】

本燃料電池は、実施例2と同様にフッ素系ゴムのアノード側ガスケット、MEA、フッ素系ゴムのカソード側ガスケット、カソード側拡散層、燃料電池固定板の順で積層して、燃料電池固定板の外周部を厚さ100μmのスリット付きの熱収縮製樹脂チューブにより締付けて燃料容器に固定した。得られた燃料電池発電

装置を図 1 8 に示す。

【 0 1 3 0 】

通気孔 1 5 を上下にそれぞれ 6 個有する六角柱の燃料容器 1 の外壁には 3 6 個の単電池 1 3 が装着され、それぞれ直列に接続され、出力端子 1 6 を燃料容器 1 の外部に取出した。得られた燃料電池発電装置の外形は、一遍が約 2 8 m m の六角柱で高さ約 1 9 0 m m 、発電面積が 5 cm^2 の 3 6 直列の直流発電装置である。燃料容器の内容積は概略 3 0 0 m l であった。

【 0 1 3 1 】

燃料容器に約 3 0 0 m l の 1 0 % メタノール水溶液を充填し、負荷電流 5 0 0 m A で連続発電したところ、1 2 . 1 V の出力で約 4 時間安定した電圧が得られた。この時の出力密度は約 $1 5 \text{ W} / \text{l}$ であり、燃料リッター当たりの体積エネルギー密度は $6 0 \text{ W h} / \text{l}$ であった。

【 0 1 3 2 】

この燃料電池は天地逆転、または、横転した姿勢で運転しても出力電圧の変化は観測されず、液体燃料の漏れもなく、燃料容器内の圧力上昇も観測されなかった。

【 0 1 3 3 】

このように液体燃料容器の 1 つの外壁面に複数の燃料電池を装着しインターコネクタで直列接続し、複数の面に装着された直列電池群を並列にすることによって、セパレータを介し積層することなく 1 2 V 級の小型燃料電池を実現できる。この時アノード側を液体燃料吸上げ材で収納容器内とアノードを接触させ、カソードが拡散層を介して外気に曝されることで、燃料送液ポンプやカソードガス用ファンなどの補機を必要としない電源が可能となった。

【 0 1 3 4 】

本実施例では、発電面積を比較的大きくとり出力を上げた点が特徴で、運転中にいかなる姿勢をとっても安定な発電が可能となる。また、発電装置生産に当たり、熱収縮性樹脂チューブを用いて各燃料電池を容易に固定することが可能になった。

【 0 1 3 5 】

〔実施例 5〕

角型で高出力型のメタノール水溶液を燃料とする発電装置について説明する。アノード層は炭素担体上に白金／ルテニウムが1／1（原子比）の白金／ルテニウム合金微粒子を50wt%分散担持した触媒粉末と、30wt%パーフロロカーボンスルホン酸（ナフィオン117）電解質をバインダとし、水／アルコール混合溶媒（水：イソプロパノール：ノルマルプロパノールが重量比で20：40：40の混合溶媒）からなるスラリーを、スクリーン印刷法で厚さ約20 μ mの多孔質膜に形成した。

【0136】

カソード層は、炭素担体上に50wt%の白金微粒子を担持した触媒粉末と、乾燥時重量が25wt%となるようポリテトラフロロエチレン水性分散液をバインダとしたスラリーを、ロール法で厚さ約25 μ mの多孔質膜に形成した。このカソード層を290℃、1時間空气中で焼成し、水性分散液中の界面活性剤を分解した。

【0137】

上記のアノード多孔質膜およびカソード多孔質膜を、それぞれ16mm幅×56mm長さのサイズに切出しアノードおよびカソードとした。

【0138】

次に、厚さ50 μ mのナフィオン117電解質膜を120mm幅×180mm長さ切出し、アノード層表面に5重量%のナフィオン117アルコール水溶液（Fluka Chemika社製）を約0.5ml浸透させた後、接合し約1kgの荷重を加えて80℃で3時間乾燥する。次に、カソード層表面に10重量%のナフィオン117アルコール水溶液（Fluka Chemika社製）を乾燥時カソードの重量換算で25wt%となるように浸透させた後、電解質膜中央部に、先に接合したアノード層と重なるように接合し、約1kgの荷重を加えて80℃、3時間乾燥することによってMEAを作製した。

【0139】

燃料容器は外形が28mm幅×12.8mm長さ×24mm高さで、接着剤で貼合せ加工した壁厚2mmの硬質塩化ビニル製の容器である。この六面体容器の外

壁には、16 mm幅×56 mm長さ×0.1 mm深さの燃料電池装着用の切込み部を実施例2と同様にして18個設けた。

【0140】

燃料電池装着部の中心16 mm幅×56 mm長さの部分に0.5 mm幅×16 mm長さのスリットを0.5 mm間隔に設けた。燃料容器の最大面積を持つ2面の四隅には、図4(a)と同様な気液分離機能を備えた内径2 mmの通気孔を8個設けた。

【0141】

燃料電池装着用切込み部には、実施例2と同様な方法で隣接する燃料電池と電氣的に直列接続するためのアノード側インターコネクタとして、ニッケルの無電解メッキ膜の厚さ50 μ mのメタライジング層を形成した。燃料電池固定板も実施例2と同様に燃料容器各外壁面に合わせたサイズで、カソードと接触する部分には、燃料容器に設けたスリットと直交する0.5 mm幅×56 mm長さのスリットを0.5 mm間隔で設けた。

【0142】

さらに、燃料電池固定板には、スリット付きのカソード集電板を取り付けた。燃料容器外壁に装着された18個の燃料電池は、アノード側インターコネクタと隣接するカソード集電板によって、直列に接続された出力端子を取出した。

【0143】

こうして得られた各部材をアノード側ガスケット、MEAの順で積層し、燃料電池固定板の各燃料電池外周部および燃料容器外周部を接着剤で接合した。得られた燃料電池発電装置は図19に示すように外形が概ね28 mm幅×128 mm長さ×28 mm高さで、燃料容器1の壁面に発電面積が概ね9 cm²の18直列の単電池13が装着され、出力端子16と上下面に8個の気液分離機能を備えた通気孔5を有する直流発電装置である。燃料容器の内容積は概略59 mlであった。

【0144】

燃料容器に約55 mlの10%メタノール水溶液を充填して負荷電流1 Aで連続的に発電したところ、6.1 Vの出力で約45分間安定した電圧が得られた。

【 0 1 4 5 】

この燃料電池は、天地逆転、または、横転した姿勢で運転しても出力電圧の変化は観測されず、液体燃料の漏れもなく、燃料容器内の圧力上昇も観測されなかった。

【 0 1 4 6 】

このように液体燃料容器の1つの外壁面に複数の燃料電池を装着し、インターコネクタで直列接続して、複数の面に装着された直列電池群を並列にすることによって、セパレータを介して積層することなく6V級の小型燃料電池を実現できる。この時アノード側を液体燃料吸上げ材で収納容器内とアノードを接触させ、カソードが拡散層を介して外気に曝されることで、燃料送液ポンプやカソードガス用ファンなどの補機を必要としない電源が可能となった。

【 0 1 4 7 】

本実施例は、カソード触媒層にポリテトラフルオロエチレンを分散させて撥水性を持たせ、生成水の拡散を容易にすることによって、拡散層を省略しても性能を低下させることなく、構成部品点数を削減した構造とすることができる。

【 0 1 4 8 】

【発明の効果】

本発明によれば、液体燃料を収納する容器をプラットホームとし、その壁面に燃料電池を装着し、該電池を直列、または、直列と並列の組合せで電氣的に接続したことを特徴としている。

【 0 1 4 9 】

燃料容器をプラットホームとして燃料電池を装着し、該容器内に液体燃料保持材を設けたことによって、液体燃料は毛管力により吸上げられて各燃料電池に供給される。

【 0 1 5 0 】

外周面に発電部を有する各燃料電池は、空気中の酸素（酸化剤）が拡散孔をとおして供給される。これらによって燃料、酸化剤供給用の補機を必要としない単純なシステムの燃料電池が実現できる。

【 0 1 5 1 】

また、液体燃料は体積エネルギー密度の高いメタノール水溶液を用いることにより、水素ガスを燃料として用いた場合に比較して、リッター当たり長時間ノ発電が継続でき、燃料の逐次補給によって従来の二次電池のような充電を必要としない連続発電装置を得ることができる。

【 0 1 5 2 】

更に、燃料容器の複数の壁面に燃料電池を装着し、それらの壁面には複数の気液分離機能を有する通気孔を設けることで、どのような姿勢でも安定発電が継続可能な発電装置を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の燃料容器の断面構造図である。

【図 2】

本発明の電極／電解質膜接合体の構成を示す模式図である。

【図 3】

本発明の燃料電池固定板の断面図である。

【図 4】

本発明の通気孔断面構造と収納容器取付け断面構造の断面図である。

【図 5】

実施例 1 の燃料電池の装着部品の構成図である。

【図 6】

実施例 1 の燃料電池発電装置の外観図である。

【図 7】

比較例 1 のセパレータの外観と断面の構成図である。

【図 8】

比較例の電池の積層構成を示す構成図である。

【図 9】

本発明も高電圧角筒型ユニット電池の外板の構成図である。

【図 1 0】

比較例 1 の電源外観構造と電源／燃料タンクの結合を示す図である。

【図 1 1】

実施例 1 の電極／電解質膜接合体の構成図である。

【図 1 2】

実施例 1 の燃料電池発電装置の外観図である。

【図 1 3】

実施例 1 の燃料電池発電装置の断面図である。

【図 1 4】

比較例 2 の燃料電池発電装置の外観図である。

【図 1 5】

実施例 2 の燃料収納容器の断面図である。

【図 1 6】

実施例 2 の燃料電池の装着部品の構成図である。

【図 1 7】

実施例 3 の燃料容器の断面図である。

【図 1 8】

実施例 4 の燃料電池発電装置の外観図である。

【図 1 9】

実施例 5 の燃料電池発電装置の外観図である。

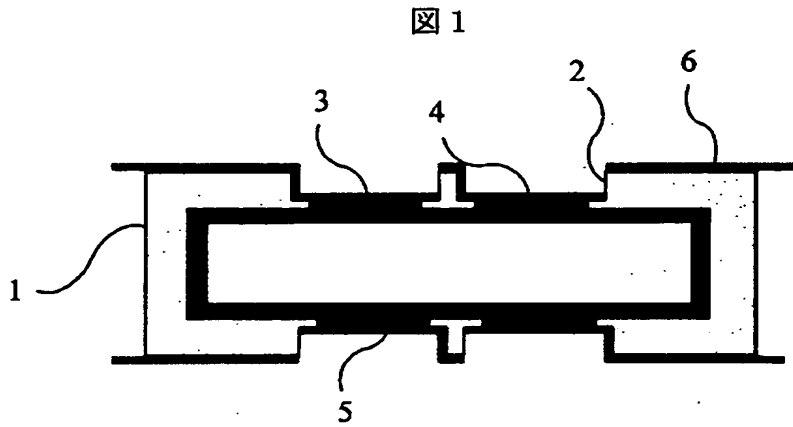
【符号の説明】

1 … 燃料容器、 2 … 燃料電池装着部、 3 … 拡散孔、 4 … インターコネクタ、 5 … 液体燃料吸上げ材、 6 … 燃料電池端子、 7 … カソード集電板、 8 … 燃料電池固定板、 9 … MEA（電解質膜／電極接合体）、 10 … ガスケット、 11 … 拡散層、 12 … メタノール水溶液、 13 … 単電池、 15 … 通気孔、 16 … 出力端子、 17 … 締付けバンド、 18 … 燃料保持層、 19 … 通気孔装着孔、 20 … 絶縁層、 21 … 電解質膜、 22 … アノード層、 23 … カソード層、 50 … 気液分離膜、 51 … 通気管、 52 … 通気蓋、 54 … リブ部、 81 … セパレータ、 82 … マニフォルド、 83 … セパレータ縦断面図、 84 … セパレータ横断面図、 85 … 発電開孔部、 86 … マニフォルド開孔部、 87 … マニフォルド埋込み部、 88 … 溝埋込み部、 89 … リブ部、 92 … ライナー、 93 … 吸上げ材、 94 … 積層電池、 102 …

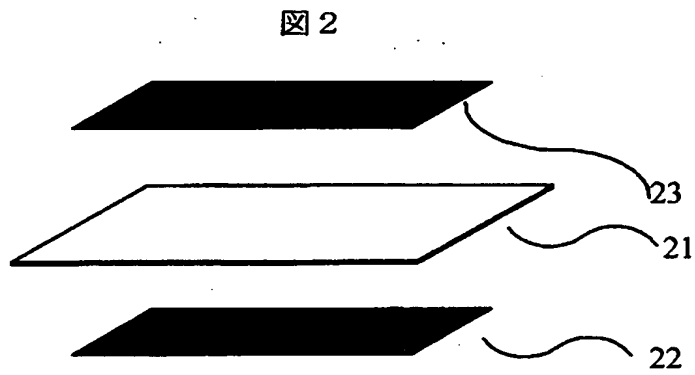
燃料タンク、103…燃料電池装着部、105…セルホルダー。

【書類名】 図面

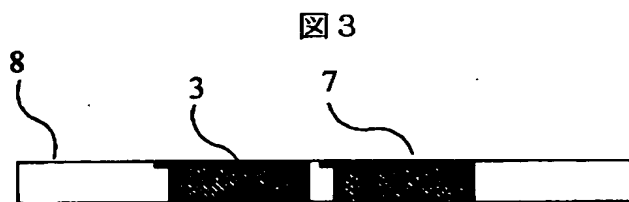
【図 1】



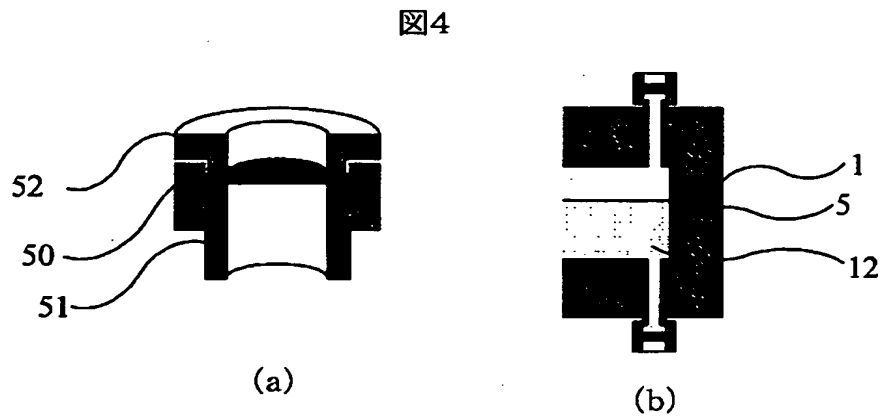
【図 2】



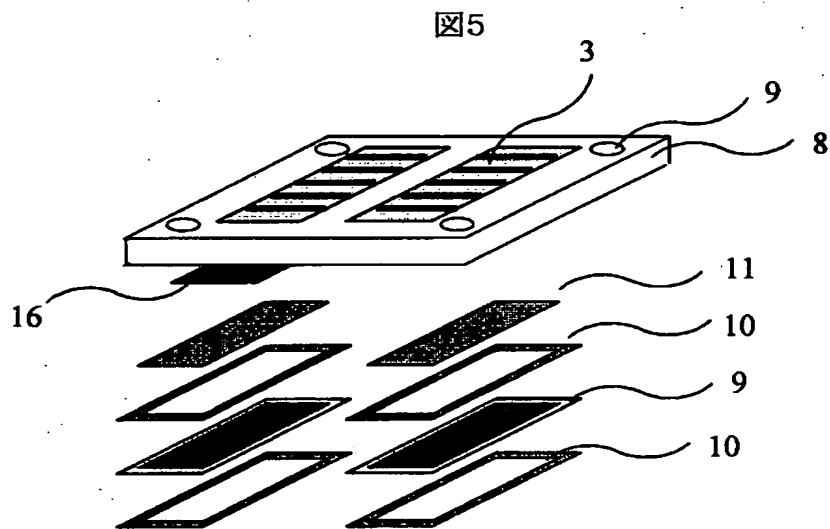
【図 3】



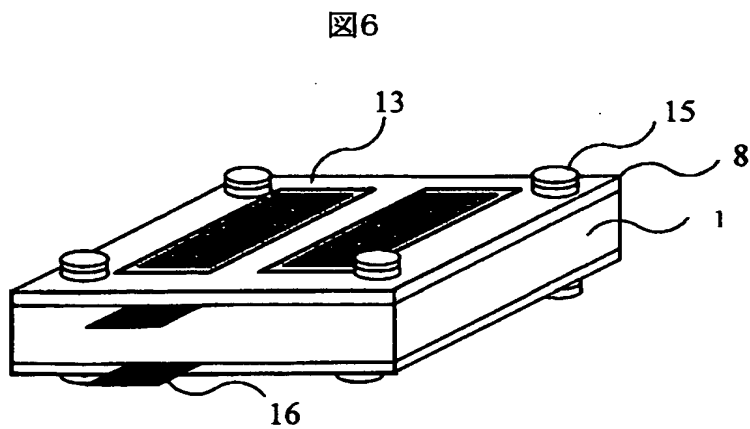
【図 4】



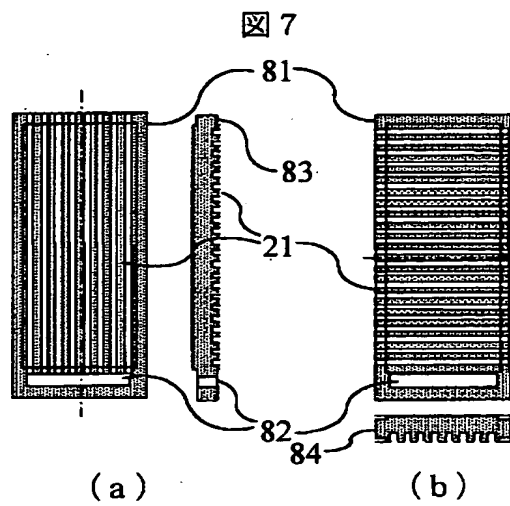
【図 5】



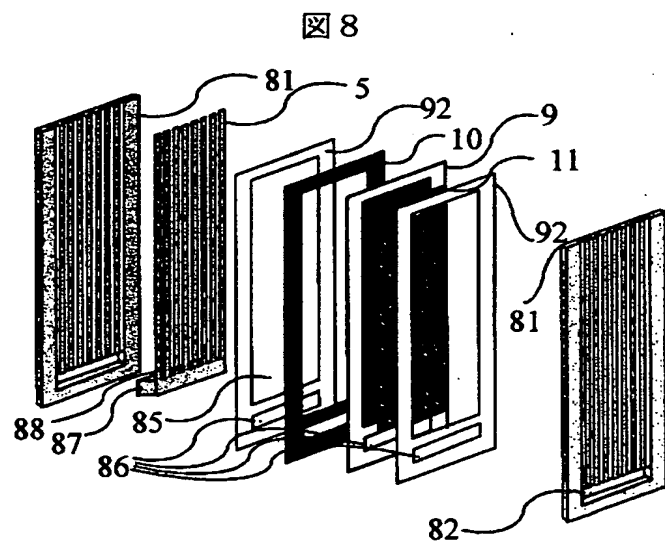
【図 6】



【図 7】

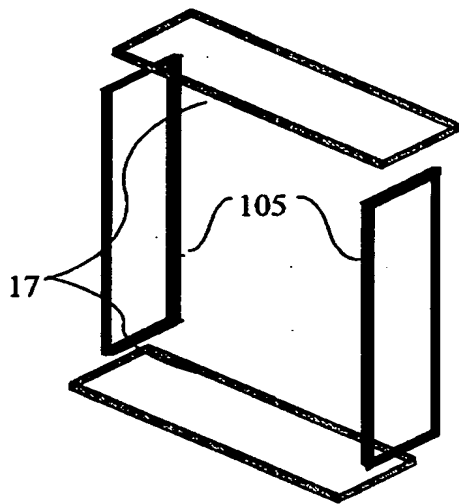


【図 8】



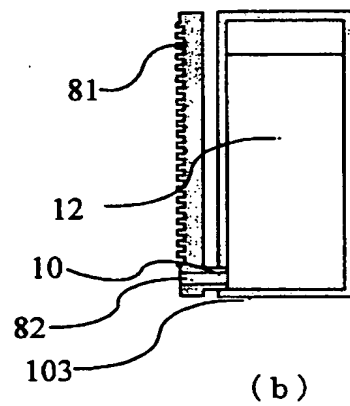
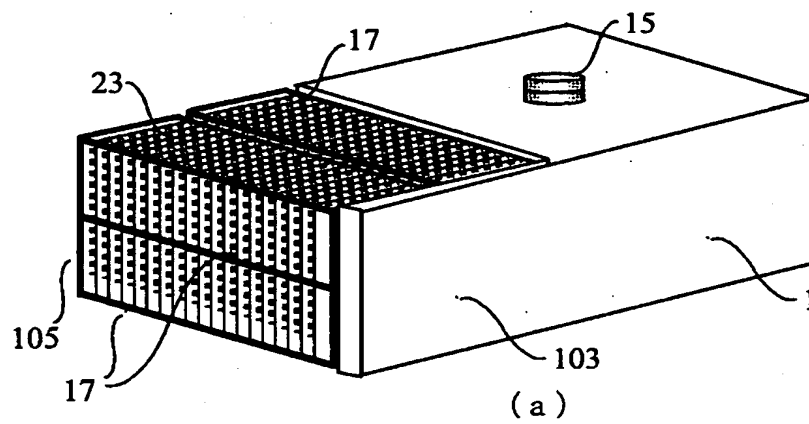
【図9】

図9

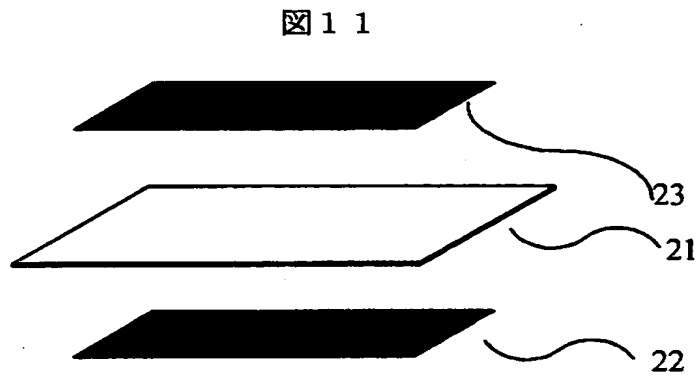


【図10】

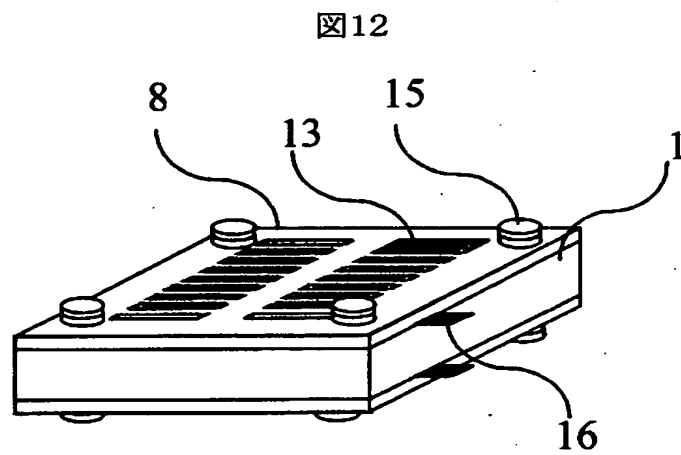
図10



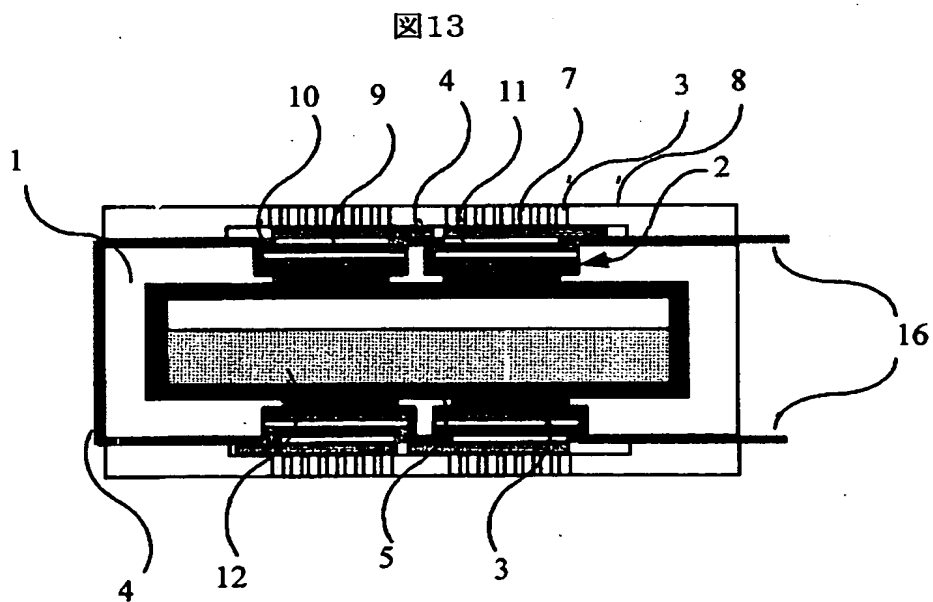
【図11】



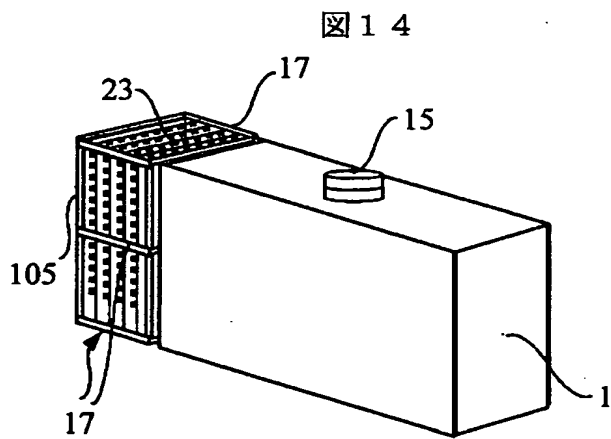
【図12】



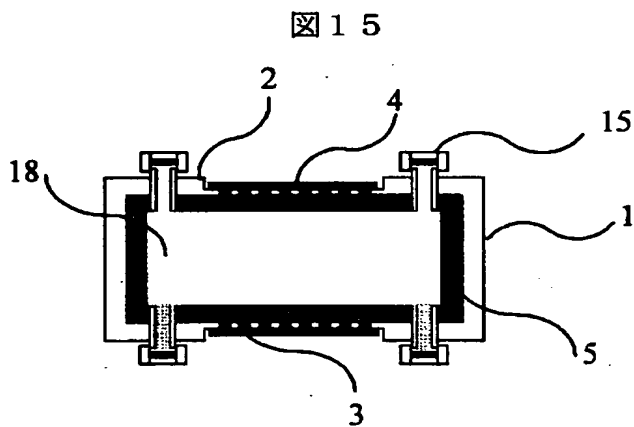
【図13】



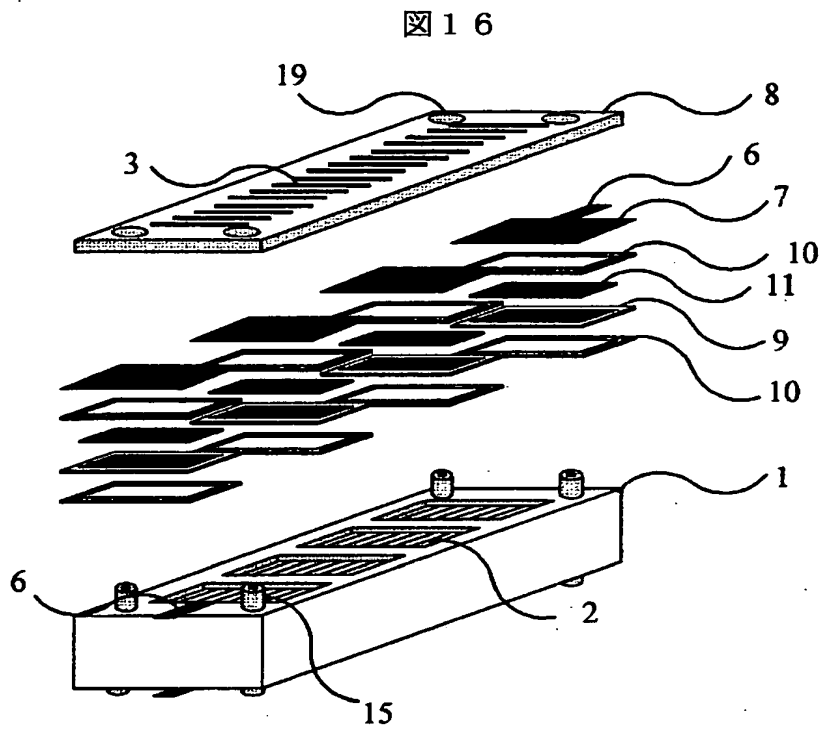
【図 1 4】



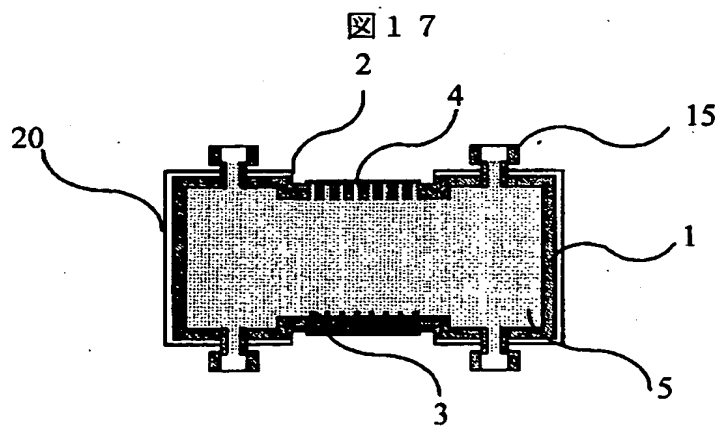
【図 1 5】



【図 16】

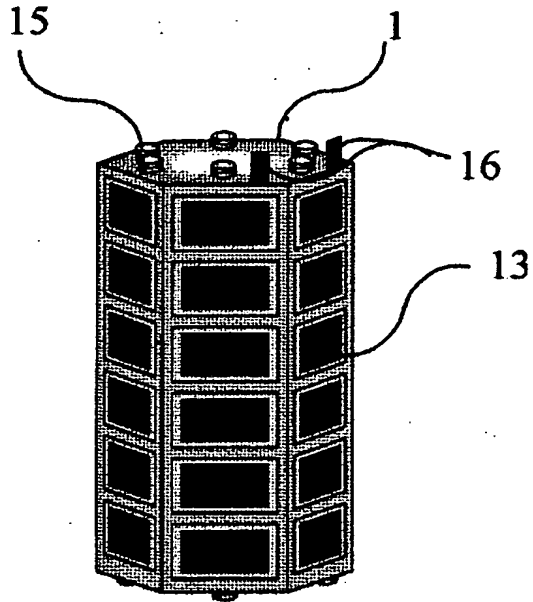


【図 17】



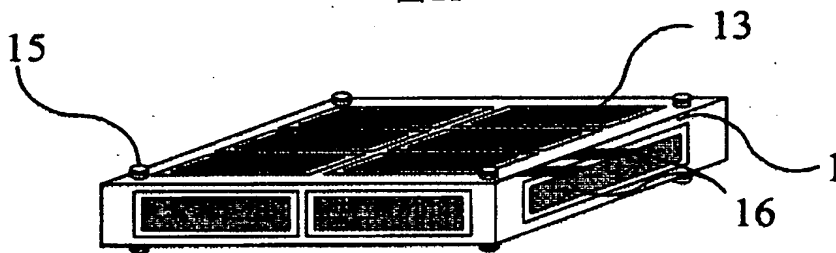
【図18】

図18



【図19】

図19



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 セパレータや流体供給等の補機を要とせず携帯用電源としても最適な燃料電池発電装置の提供。

【解決手段】 燃料を酸化するアノードと酸素を還元するカソードが電解質膜を介して形成され、液体を燃料とするものにおいて、燃料容器 1 の壁面に通気孔を 1 つ以上備え、かつ、該燃料容器の壁面に電解質膜、アノードおよびカソードを有する単電池を複数装着し、それぞれの単電池を電氣的に接続したことを特徴とする燃料電池発電装置。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005108]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
氏 名 株式会社日立製作所